Vergleichende Messungen der Aktionsgeschwindigkeiten photographischer Entwickler

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

MAX ANDERWERT
aus Basel

BASEL * BUCHDRUCKEREI J. FREHNER * 1921

Vergleichende Messungen der Aktionsgeschwindigkeiten photographischer Entwickler

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

MAX ANDERWERT
aus Basel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL * BUCHDRUCKEREI J. FREHNER * 1921

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und Dr. *Fr. Fichter*.

BASEL, den 14. Juli 1920.

Prof. Dr. W. Matthies
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung:

a. Bisherige Versuche . . . . . Seite 5

b. Theoretisches . . . . . „ 5

II. Eigene Versuche:

a. Prinzip der Versuchsanordnung . . . . . „ 8

b. Herstellung und Beschreibung des Apparates zur Belichtung der Platten . . . . . „ 8

c. Die im Keil verwendete absorbierende Farbstofflösung . . . . „ 9

d. Die hinter dem Keil verwendete Glasskala (Raster) . . . . . „ 10

e. Lichtquelle . . . . . „ 11

f. Apparat zur Entwicklung der Plattenstreifen . . . . . „ 12

g. Das Herstellen der Lösungen . . . . . „ 12

h. Über die Zusammensetzung der Lösungen . . . . . „ 13

i. Verwendete Platten . . . . . „ 14

k. Orientierende Versuche:

1. Wirkung des Alkalis . . . . . „ 15

2. Einfluß der Entwicklungsdauer . . . . . „ 16

3. Beschleunigende Wirkung der Alkalien . . . . . „ 17

l. Definitive Versuche . . . . . „ 18

m. Folgerungen:

1. bezüglich der Konstitution . . . . . „ 22

2. bezüglich der Wirkung von Alkalihydroxyd und Karbonat „ 22

n. Folgerungen für die photographische Praxis . . . . . „ 25

Zusammenfassung der Resultate . . . . . „ 26

* * *

Figuren zu Abschnitte f—n . . . . . „ 29

I. Einleitung.

a. Bisherige Versuche.

In den Handbüchern der Photographie findet man häufig ganz allgemein gehaltene Zusammenstellungen der Entwickler nach ihrer Wirkung inbezug auf eine einzige bestimmte Konzentration, die in der Praxis übliche. Ueber quantitative Messungen sind nur wenige Arbeiten vorhanden, da man offenbar der Konzentration der Entwicklersubstanz nicht die ihr gebührende Aufmerksamkeit schenkte. Unter den wenigen Arbeiten, die über dieses Gebiet vorliegen, sei die der Gebr. Lumière und Seyewetz erwähnt[1]). Diese beruht nur auf einer vergleichenden Schätzung der Wirkung der verschiedenen Entwickler. Ferner ist zu nennen eine Arbeit von F. C. Frary und A. H. Nietz, welche das Reduktionsvermögen photographischer Entwickler durch Messung der Einzelpotenziale bestimmen[2]).

Ich suchte daher nach einer Methode, quantitative Messungen der Entwicklerwirkungen, respektive der Aenderung der Aktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration anzustellen, ohne aber eine Hypothese über den Prozeß selbst aufzustellen. Die erhaltenen Resultate sollen jedoch einem Vergleich unterzogen werden mit bisher ermittelten allgemeinen Gesetzen über den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Entwicklersubstanz und dem Entwicklungsvermögen[3]).

b. Theoretisches.

Die chemische Entwicklung ist ihrem Wesen nach durch einen Reduktionsprozeß charakterisiert, bei welchem belichtetes Bromsilber reduziert wird, während das Unbelichtete unverändert bleibt.

Die Zahl der chemischen Entwickler ist eine beträchtliche. Andresen[4]), die Gebr. Lumière[5]) u. a. haben eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten zwischen der Konstitution und dem Entwicklungsvermögen zu Tage gefördert. Organische Körper, die Entwicklungsvermögen aufweisen, haben alle mindestens zwei sogenannte wirksame Substituenten, die Hydroxyl- oder die Amidogruppe, also

[1]) Zeitschr. für wissenschaftl. Photographie, Bd. 5, 1917, Seite 124.
[2]) Journ. Amer. chem. Soc., 37, Seite 2246—2263, (1915).
[3]) Eder, Handbuch der Photogr., Bd. 3, Seite 290, Aufl. 1903.
[4]) Photogr. Mitteilungen, 1891 Seite 124, 286, 296; 1900 Seite 185.
[5]) Revue générale des sciences, 1891, Seite 442. Eders Jahrbuch, 1895 Seite 62, 1897 Seite 169, 1898 Seite 100.

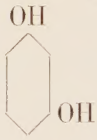
mindestens zwei OH-Gruppen oder zwei NH_2-Gruppen oder je eine OH- und NH_2-Gruppe. Diese beiden können jedoch ihre Valenzen unter sich ausgleichen, was zu den folgenden Verbindungen führt:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}$$ Wasserstoffperoxyd, $$\begin{matrix} OH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$ Hydroxylamin, $$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$ Diamin.

Diese drei Körper besitzen in der Tat Entwicklungsfähigkeit[1]). Bei den organischen Entwicklersubstanzen wird die Bindung jedoch durch einen aromatischen Kohlenstoffkern vermittelt, z. B. beim Hydrochinon. Phenylhydrazin $C_6H_5 . NH . NH_2$ und Phenylhydroxylamin $C_6H_5 NH . OH$ scheinen eine Ausnahme zu machen. Sie qualifizieren sich jedoch als Derivate des Diamins und des Hydroxylamins. Das Entwicklungsvermögen zeigt sich zwar keineswegs immer, wenn die wirksamen Gruppen durch einen Kern verbunden sind. So zeigen das Aethylendiamin $NH_2 . CH_2 . CH_2 NH_2$ und das Glycol $OH . CH_2 . CH_2 OH$ kein Entwicklungsvermögen. Die Erfahrung lehrt, daß wirksame Entwickler nur zustande kommen bei Verknüpfung der wirksamen Gruppenpaare durch Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe. Unsere wichtigsten Entwicklersubstanzen haben als Träger der wirksamen Gruppen den Benzol- oder den Naphtalin-Ring.

In der Benzolreihe sind jeweilen mehrere Isomeriefälle möglich; z. B. bei 2 Substituenten:

Brenzkatechin.



Resorcin.

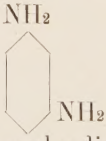
Hydrochinon.

Orthoamidophenol.

Metamidophenol.

Paramidophenol.

Orthophenylendiamin.



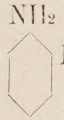
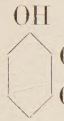
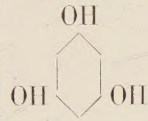
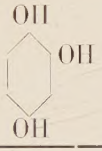
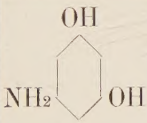
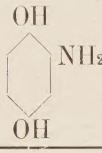
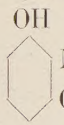
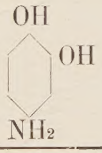
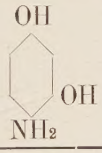
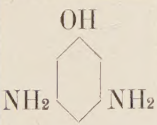
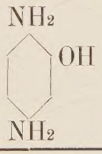
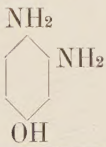
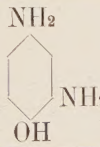
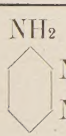
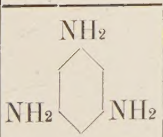
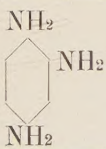
Metaphenylendiamin.

Paraphenylendiamin.

[1]) Eder, Handbuch der Photogr., Bd. 3, S. 290.

Theoretisch mögliche Entwickler. Tabelle 1.

Die Körper der Meta-Reihe haben, wie schon bemerkt, kein Entwicklungsvermögen.

Ortho-Reihe	Meta-Reihe	Para-Reihe	Gemischte Reihen	
				
				
				
				
				
				
				

Die Körper der Metareihe weisen kein Entwicklungsvermögen auf, was auch bei meinen Untersuchungen ausnahmslos sich bestätigt hat; diejenigen der Naphtalinreihe will ich in dieser Besprechung außer Betracht lassen, da sie in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt sind. Es wurden nur solche Entwicklersubstanzen berücksichtigt, welche als im Kern substituierte Benzolderivate mit zwei und drei Hydroxyl- oder Amidogruppen aufzufassen sind. Die theoretisch Möglichen sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die Körper der Metareihe weisen, im Gegensatz zur Ortho- und Parareihe, wie schon gesagt, kein Entwicklungsvermögen auf, während dasselbe in der Parareihe am kräftigsten ausgebildet ist[1]).

II. Eigene Versuche.

a. Prinzip der Versuchsanordnung.

Um den kleinsten Lichteindruck, den eine photographische Platte empfangen hat, kenntlich zu machen, ist es notwendig, deren Belichtung so durchzuführen, daß genau fixierte Stellen gleiche Belichtung erfahren. Dies kann z. B. mit dem Scheiner'schen Sensitometer[2]) ausgeführt werden; allein ein Nachteil liegt darin, daß die Stellen gleicher Belichtung auf einer Kreislinie liegen. Für schmale Plattenstreifen hätte das weniger Bedeutung, allein die Belichtung solcher erfordert viel Zeit. Durch viele diesbezügliche Versuche gelangte ich zur Ueberzeugung: Wird eine Platte hinter einem lichtabsorbierenden Keil belichtet, so können die Stellen gleicher Schichtdicke am Keil, somit die Stellen gleicher Belichtung auf der Platte, durch eine mitabzubildende Glasskala bei der Entwicklung sichtbar gemacht werden. So können, der Größe des Keils entsprechend, statt der Plattenstreifen ganze Platten belichtet werden, die sich nachher mit einem Diamant leicht in eine Anzahl Streifen zerschneiden lassen.

b. Herstellung und Beschreibung des Apparates zur Belichtung der Platten.

Zur Belichtung der Platten konstruierte ich mir, wie schon erwähnt, einen Absorptionskeil und zwar in folgender Weise: Ein Stück Holz von den Dimensionen $30 \times 6 \times 3$ cm wurde mit zwei

[1]) Eder, Handbuch der Photogr., Bd. 3, Seite 293.
[2]) Eder, Handbuch der Photogr., Bd. 3, Seite 209.

sich unter einem Winkel von ca. 20° schneidenden Sägeschnitten versehen. Beim Schnittpunkt der beiden Sägeschnitte wurde das Holz geteilt. Auf diese Weise wurde die Fassung für die beiden Glasplatten erhalten. Diese, deren Dimensionen 13 × 18 cm waren, wurden hierauf mit Siegellack fest eingekittet. Die freien Holzteile wurden mit einer Siegellackschicht überzogen, um eine Quellung des Holzes bei der Berührung mit der später erwähnten Farbstofflösung zu verhindern. Das auf diese Weise erhaltene Hohlprisma, das ich seiner Bestimmung nach im folgenden zweckmäßiger mit Keil bezeichne, wurde der größeren Stabilität wegen auf einem Brett befestigt, und zwar so, daß die horizontal liegende Kante das Brett berührte. Eine nochmalige Ermittlung des Winkels durch Rechnung aus Höhe und oberer Oeffnung ergab 20°.

c. Die im Keil verwendete absorbierende Farbstofflösung.

Dieser Keil wurde mit einer lichtabsorbierenden Flüssigkeit gefüllt. Als solche bewärte sich, nach vielen andern Versuchen, eine Lösung von viel Säurerhodamin und Tartrazin, mit wenig Patentblau, alle jedoch in geringer Konzentration. Diese bilden ein Farbgemisch, das in seiner dünnsten Schicht weiß, dann schwach grün scheint. Mit zunehmender Schichtdicke geht die Farbe in ein schmutziges Gelbgrün über, das in seiner größten Schichtdicke ein schmutziges Dunkelrot angenommen hat.

Die Ueberprüfung mit einem Taschenspektroskop zeigt ungefähr folgendes Bild: Im untern Teil zeigt das Absorptionsspektrum der Flüssigkeit ein ganz schwaches Absorptionsband im Grün, mit einem Absorptionsmaximum in ungefähr der Mitte zwischen der D- und E-Linie und einer Abschwächung im äußersten sichtbaren Teil des Blau. Mit zunehmender Dicke der Schicht verbreitert sich das Band im Grün, hauptsächlich nach der Seite des Blau, und es entsteht ein neues Band im Rot zwischen der C- und D-Linie, während die Schwächung im blauen Teil immer weiter fortschreitet. Bei größter Schichtdicke besteht noch ein Absorptionsminimum im grünen Teil, schätzungsweise bei der b-Linie und im äußersten Rot, bei der B-Linie. Die ultravioletten Strahlen bleiben ausgeschaltet.

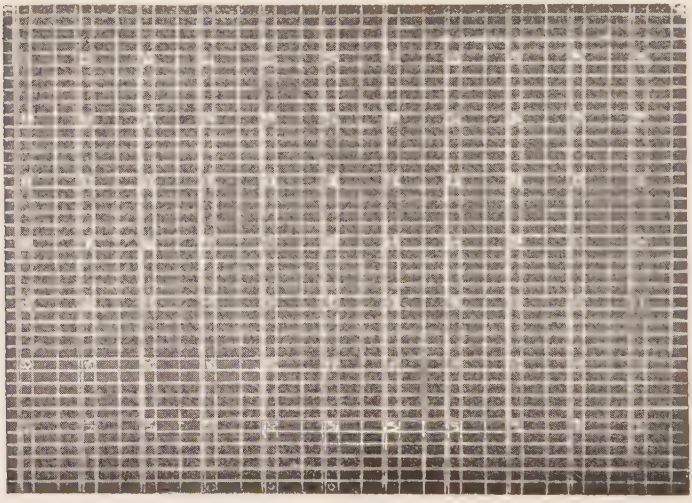
Auf diese Weise gelingt es, Platten in gleichmäßiger Abstufung zu belichten, weil gerade die photochemisch wirksamsten Strahlen, die Blauen und Violetten, eine sehr gleichmäßige Schwächung erfahren.

Von Vorteil ist, daß die Stellen gleicher Belichtung auf einer Geraden liegen und nicht wie beim Scheiner'schen Sensitometer auf einer Kreislinie.

d. Die hinter dem Keil verwendete Glasskala (Raster).

Um nun die Stellen gleicher Belichtung kenntlich zu machen, brachte ich hinter dem Flüssigkeitskeil eine Glasskala an mit willkürlicher, zur horizontalen Kante paralleler Einteilung. Die Höhe der Skala betrug 8 cm. Diese waren in 40 unter sich gleiche Teile geteilt (Abbildung 1). Diese Teilstriche entsprechen also am Keil den Stellen gleicher Schichtdicke, somit auf der Platte den Stellen gleicher Belichtung.

Abbildung 1.



Daraus erwuchsen mir verschiedene Vorteile. Erstens ersehe ich bei der Entwicklung auf jeder Platte ohne weiteres die Stellen gleicher Belichtung.

Zweitens ergibt mir die Zahl der sichtbaren Linien den Maßstab für die Entwicklung, also für die Aktionsgeschwindigkeit der betreffenden Lösung.

Drittens ist die Intensität des Entwicklungsschleiers ohne weiteres sichtbar; denn an der Stelle, wo die Linien nicht mehr entwickelt werden, ist das Maximum der Entwicklungsfähigkeit ereicht für den betreffenden Entwickler. Eine Schwärzung der Platte über diesem Punkt ist gleich der Intensität des Schleiers.

Viertens ist ein Photometrieren der entwickelten Platten überflüssig, da bei der vorliegenden Arbeit nur der Schwellenwert der Platte bei einer bestimmten Konzentration des Entwicklers, nicht aber der Schwärzungsgrad eine Rolle spielt. Die Photometergrade würden sowieso ungenau erhalten werden, denn der Entwick-

lungsschleier, der vielfach sehr intensiv ist, müßte mitphotometriert werden. Ein approximativ richtiges Resultat ließe sich photometrisch nur ermitteln, wenn ein unbelichteter Kontrollstreifen einer Platte mitentwickelt würde und man dessen Schwärzungsgrad von dem der belichteten Platten subtrahierte. Diese Methode bietet aber keine Gewähr für einwandfreie Resultate, denn die belichtete Platte schleiert im Entwickler unter denselben Umständen bedeutend weniger als eine unbelichtete[1]). Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß bei einer Bestimmung der Aktionsgeschwindigkeiten mit bloßem Photometrieren, d. h. mit Messung des Schwärzungsgrades ein richtiges Resultat nicht erhalten werden kann, denn die Schwärzung gleichbelichteter Platten ist abhängig von der Entwicklersubstanz, deren Konzentration, von der Konzentration und der Art des verwendeten Alkalis und von der Temperatur. Die Entwicklungsfähigkeit eines Entwicklers ist umso größer, je kleiner die Lichtmenge ist, welche bei der Entwicklung der Platte noch eine Reduktion des Bromsilbers verursacht. Dadurch gelangen wir auf den Begriff des Schwellenwertes einer Platte. Dieser ist die minimalste Lichtmenge, welche bei der Entwicklung noch eine Schwärzung hervorruft. Hier ergibt sich aus meinen Versuchen erneut die Bestätigung, daß der Schwellenwert in hohem Grade abhängig ist von der Art der verwendeten Entwicklersubstanz[2]). Es konnte dies bei meinen Versuchen an Hand der verschiedenen Kurven allgemein nachgewiesen werden.

Zur Herstellung des Rasters diente eine gewöhnliche photographische Platte vom Format 9 × 12, deren Gelatineschicht entfernt war. Nach dem Ueberziehen mit Paraffin wurde die Skala eingeritzt, mit Flußsäure geätzt und die Linien geschwärzt.

e. Lichtquelle.

Als solche verwendete ich eine Glühbirne in einer Entfernung von 4 m vom Absorptionskeil. Um die Expositionszeit der Genauigkeit halber zu verlängern, wurde die Lichtstärke der Lampe durch einen regulierbaren Vorschaltwiderstand ein für allemal derart reguliert, daß deren Helligkeit nur noch ca. 5 H. K. war. Um die Platten richtig zu belichten, war eine Zeit von zwei Minuten erforderlich. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 72 Volt, deren konstante Spannung Gewähr für genau gleiche Lichtintensität bot. Auf diese Weise war es mir möglich, sämtliche Platten genau gleich zu belichten.

Die nach obigen Angaben belichteten Platten wurden in Streifen zerschnitten, welche mit den zur Untersuchung gelangenden Substanzen entwickelt wurden.

[1]) Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Bd. 5, Seite 392.
[2]) Eder, Handbuch der Photographie, Bd. 3, Seite 206.

f. Apparat zur Entwicklung der Plattenstreifen.

Zur Entwicklung der Plattenstreifen konstruierte ich mir folgende Einrichtung, die mir erlaubte, eine ganze Versuchsreihe auf einmal zu entwickeln. An einer Stange von 1.5 m Länge wurden so viele Klemmfedern angebracht, als Plattenstreifen gleichzeitig zur Entwicklung gelangten. Die Federn dienten als Halter für die Plattenstreifen. Siehe Fig. 1. In einer Kiste, deren innere Dimensionen 30 × 30 × 150 cm waren, brachte ich an den gegenüberliegenden Seiten zwei Holzstücke, A in Fig. 2, an, die mit Einschnitten zur Aufnahme der Stange versehen waren. In die Kiste stellte ich zwei Reihen Bechergläser von hoher Form und 200 cm^3 Inhalt, und zwar so, daß bei eingesetzter Stange die Plattenstreifen in die Mitte der Bechergläser zu hängen kamen, wie dies in Fig. 2 bei der hintern Gläserreihe angedeutet ist. Die vordere Reihe der Bechergläser, mit E_1 usw. bezeichnet, diente zur Aufnahme der Entwickler, während die zweite, mit F_1, F_2 usw. bezeichnete Reihe zur Aufnahme des Fixierbades bestimmt war. Auf diese Weise konnten die Platten nach vollendeter Entwicklung durch einen einfachen Handgriff ins Fixierbad gebracht werden.

g. Das Herstellen der Lösungen.

Als Vorratslösungen stellte ich mir die Alkalilösungen her und zwar von Natrium- und Kaliumkarbonat, sowie von Natrium- und Kaliumhydroxyd. Alle vier waren vierfach normal und hatten genau denselben Titer. Die Sodalösung war insofern etwas zu konzentriert, als ich, um ein Auskristallisieren zu verhindern, dieselbe auf einer Temperatur von ca. 20° C. halten mußte. Die übrigen Lösungen wurden jeweilen kurz vor dem Gebrauch frisch hergestellt, so speziell diejenige von Natriumsulfit. Sie enthielt 500 gr kristallisiertes Natriumsulfit auf ein Liter Wasser und war annähernd kalt gesättigt.

Die Lösung verwendete ich erstens als Zusatz zu luftfreiem destilliertem Wasser, mit welchem ich die Entwickler zum Gebrauch verdünnte. Er betrug 200 cm^3 Sulfitlösung auf vier Liter Wasser. Diese Lösung sei mit a) bezeichnet. Zweitens zur Herstellung der konzentrierten Entwicklerlösung, als Zusatz statt festem Natriumsulfit, 200 cm^3 nebst der Entwicklersubstanz auf 1000 cm^3 aufgefüllt im Maßkolben. Drittens wurden in einem weitern Maßkolben 200 cm^3 ebenfalls auf 1000 cm^3 aufgefüllt zur später erwähnten Lösung b).

Sämtliche Entwicklerlösungen wurden folgendermaßen hergestellt. $^8/_{100}$ Mol Entwicklersubstanz löste ich in möglichst wenig frisch ausgekochtem, also luftfreiem Wasser auf unter Zusatz von

200 cm^3 der konzentrierten Natriumsulfitlösung, wie oben unter „zweitens“ angegeben. Nach vollständiger Lösung ergänzte ich auf 1000 cm^3.

Tabelle 2.

Gebrauchs-entwickler	Wasser + Na_2SO_3 Lösung a	Konzentrierter Entwickler	Wasser + Na_2SO_3 Lösung b	Konzentrierte Alkalilösung
1	110 cm^3	5 cm^3	55 cm^3	20 cm^3
2	110 cm^3	10 cm^3	50 cm^3	20 cm^3
3	110 cm^3	20 cm^3	40 cm^3	20 cm^3
4	110 cm^3	30 cm^3	30 cm^3	20 cm^3
5	110 cm^3	40 cm^3	20 cm^3	20 cm^3
6	110 cm^3	50 cm^3	10 cm^3	20 cm^3
7	110 cm^3	60 cm^3	0 cm^3	20 cm^3

Mit den angeführten Lösungen wurden die Entwickler zum Gebrauch in abgestufter Konzentration folgendermaßen hergestellt. Siehe Tabelle 2. Die Gläser füllte ich zuerst mit 110 cm^3 Wasser von geringem Sulfitgehalt, Lösung a. Hierauf wurde jedes Glas mit konzentriertem Entwickler beschickt, und zwar ins erste Glas 5 cm^3, ins zweite 10 usw., wie dies in Tabelle 2 aufgezeichnet ist. Um in allen Gläsern die gleiche Flüssigkeitsmenge zu haben und speziell den gleichen Gehalt an Natriumsulfit, wurde deren Inhalt ausgeglichen durch Wasser, dessen Sulfitgehalt dem des konzentrierten Entwicklers entsprach. Lösung b. Zum Schluß wurde noch jedes Glas mit 20 cm^3 Alkalilösung versehen, und die Entwickler waren fertig zum Gebrauch.

Alle Lösungen hatten also genau gleichen Sulfitgehalt, ebenso die gleiche Alkalinität, da endlich auch die Lösungsmenge dieselbe war, so kann also verschieden große Diffusion beim Aufquellen der Gelatine im Entwickler keine Rolle spielen.

Zu erwähnen wäre noch, daß ich niemals Bromkalium zusetzte.

h. Ueber die Zusammensetzung der Lösungen.

Im vorhergehenden Kapitel bemerkte ich, daß die Alkalilösungen vierfach normal angesetzt wurden. Von diesen Alkalien setzte ich zu den Versuchsentwicklern je 20 cm^3 zu. Diese enthielten auf den Liter bezogen: 23,81₇ gr KOH oder 16,83₂ gr NaOH oder 58,15₇ gr K_2CO_3 oder endlich 44,60 gr Na_2CO_3. Die in der photographischen Praxis gebräuchlichen Entwickler besitzen annähernd dieselbe Konzentration an Alkali.

Die konzentrierten Entwickler enthielten $^{8}/_{100}$ Mol. Entwicklersubstanz, d. h. die fertig gemischten Entwickler hatten, ebenfalls auf den Liter bezogen:

1.) 0,2314 gr
2.) 0,4629 gr
3.) 0,9258 gr
4.) 1,3886 gr
5.) 1,8515 gr
6.) 2,3145 gr
7.) 2,7772 gr

im Liter, bei Hydrochinon, Brenzkatechin, Ortho- und Paraphenylendiamin, wobei die geringe Differenz im Molekulargewicht der beiden letzteren nicht von Bedeutung ist. Ich möchte hier noch darauf hinweisen, daß ich von Ortho- und Paraphenylendiamin nicht deren Chlorhydrate, sondern die freien Basen verwendete.

Die Konzentrationen der Entwicklersubstanzen sind im Vergleich zu den in der Praxis üblichen gering. Beim Betrachten der verschiedenen Kurven jedoch sieht man ein, daß eine größere Konzentration diese nicht mit derselben Deutlichkeit veranschaulicht hätte. Ausnahmslos steigt die Einwirkung mit zunehmender Konzentration an Entwicklersubstanz, um bei einer bestimmten Stelle scheinbar ohne weiteren Einfluß zu bleiben. Ein Unterschied ist an den Plattenstreifen trotzdem zu bemerken, indem die stark belichteten Stellen eine größere Schwärzung aufweisen. In der Praxis wird von dieser Eigentümlichkeit Gebrauch gemacht. Man bezeichnet dies als das Abstimmen der Entwickler.

i. Verwendete Platten.

Für sämtliche Versuche verwendete ich Hauff-Platten der Emulsion 8838 extra rapid. Diese sind nicht orthochromatisch, da sie für keinen bestimmten Teil des Spektrums sensibilisiert sind. Ihre maximale Empfindlichkeit für Farbstrahlen liegt im blauen Teil des Spektrums.

Ich arbeite schon lange mit dieser Marke, sodaß ich deren Eigenschaften kenne. Möglicherweise hätte ich für einige Entwicklersubstanzen mit einem andern Fabrikat bessere Resultate erzielt, allein, während den Versuchen die Plattensorte zu wechseln, hätte ich mir nicht gestatten dürfen, ohne gleichzeitig genaue Schwellenwertsbestimmungen durchzuführen, da ja die Empfindlichkeitsschwankungen verschiedener Plattensorten trotz gleicher Angaben meist erhebliche sind. Ich legte deshalb auch Wert darauf, Platten der gleichen Emulsionsnummer zu erhalten. Es wäre andernfalls eine Vergleichung der erhaltenen Resultate sehr erschwert, wenn nicht verunmöglicht worden.

k. Orientierende Versuche.

1. Wirkung des Alkalis.

Gleich nach den ersten Versuchen habe ich, um einen Einblick in die Rolle des Alkalis zu erhalten, einige eingefügt, die dies illustrieren sollten. Diese Versuche zeigen, daß die Konzentration des Alkalis nicht von so wesentlicher Bedeutung ist, wie dieses bei der Entwicklersubstanz der Fall ist. Einer Zunahme der Alkalikonzentration scheint, wie dies aus der graphischen Darstellung, Fig. 3, ersichtlich ist, ein gleichmäßiges Zunehmen der Reaktionsgeschwindigkeit zu entsprechen; d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Alkalikonzentration und ist ferner abhängig von einem für jede Entwicklersubstanz charakteristischen Faktor. Die erhaltenen und graphisch dargestellten Werte schwanken zum Teil um einen Wert.

Für die Versuchsanordnung der Figuren 3 und 4 ist Tabelle 3 maßgebend.

Die Temperatur für alle Versuche war 19° C. Die Entwicklungsdauer betrug je 5 Minuten.

Tabelle 3.

	Die Entwicklerlösungen enthalten			Abgelesene Skalenteile			
	Wasser + Na_2SO_3 cm³	Konzentr. Entwickler cm³	Alkali cm³	Brenzkatechin		Pyrogallol	
				K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3
1	165	20	5	22	20	22	22
2	160	20	10	24	21	21	24
3	150	20	20	30	25	24	25
4	140	20	30	ca. 40	29	24	24
5	130	20	40	—	33	25	24
6	120	20	50	—	37	24	24
7	110	20	60	—	—	25	25

Die Figur 3 ist wohl ohne weiteres verständlich. Das unzweideutige Resultat, wie es in Fig. 3 durch die Isochrone für Brenzkatechin und Natriumkarbonat aufgezeichnet wird, gibt eine wichtige Stütze zur Konstruktion der Isochrone für das Kaliumkarbonat. Die ersten drei Werte liegen genau in einer Linie, während der vierte weit außerhalb derselben liegt. An Hand der ersten Isochrone, sowie an den Ablesungen der drei vorhergehenden Plattenstreifen läßt sich ohne weiteres nachweisen, daß die abgelesene Zahl zu groß und für die Konstruktion der Isochrone nicht brauchbar ist. Die übrigen Plattenstreifen scheiden aus der

Beurteilung aus. Die Entwicklung derselben ist so weit vorgeschritten, daß die Punkte außerhalb des Skalenbereichs liegen.

In der folgenden Figur 4 mußte ich folgenden Kunstgriff zur Ablesung der Skalenteile anwenden, da die Linien auf sämtlichen Plattenstreifen zwar vollständig, jedoch infolge der schlechten Gradation nur sehr undeutlich sichtbar waren. Ich bediente mich zur Ablesung der Skalenteile eines Rauchglases, durch dessen Vorhalten bei der Ablesung die weniger sichtbaren Linien ausgeschaltet wurden. Auf diese Weise erhielt ich diejenige Kurve, die in Fig. 4 gestrichelt angegeben ist. Sie hat für Pyrogallol. Kalium- sowie für Natriumkarbonat Gültigkeit. Ihr Verlauf sollte jedoch, ähnlich der in der vorliegenden Figur 3 dargestellten, steiler sein, was folgende Ueberlegung bekräftigt. Mit zunehmender Alkalikonzentration wächst der Entwicklungsschleier und gleichzeitig wird eine Anzahl Linien verschwinden und zwar um so mehr, je geringer der Unterschied von hell und dunkel ist. In welchem Maß dies hier der Fall sein wird, ist aus der strich-punktierten Linie ersichtlich, für deren Konstruktion ich mich der ersten drei Ablesungen bediente, weil hier der Schleier noch unbedeutend ist.

2. Einfluß der Entwicklungsdauer.

Ein weiterer maßgebender Faktor bei der Entwicklung bildet ihre Abhängigkeit von der Zeit. Von speziellem Intereresse ist die Frage: Wie ändert sich das Bild der Kurve mit zunehmender Entwicklungsdauer. Ich suche diese Frage zunächst nur vorläufig zu beantworten, um im folgenden wieder darauf zurückgreifen zu können.

Ueber die Ausführung der Versuche, wie sie in den Fig. 5, 6 und 7 wiedergegeben sind, gibt Tabelle 4 Aufschluß. Die Temperatur für die Hydrochinonentwickler war 16° C., diejenige für die Brenzkatechinentwickler 19° C.

Tabelle 4.

	Die Entwicklerlösungen enthielten			Abgelesene Skalenteile							
				Hydrochinon				Brenzkatechin			
	Wasser + Na_2SO_3	Konzentr. Entwickler	Konzentr. Alkali	K_2CO_3		Na_2CO_3		K_2CO_3		Na_2CO_3	
	in cm^3	in cm^3	in cm^3	5 Min.	10 Min.	5 Min.	10 Min.	5 Min.	10 Min.	5 Min.	18 Min.
1	165	5	20	—	—	—	—	—	33	—	31
2	160	10	20	—	16	—	10	18	—	15	—
3	150	20	20	6	35	5	33	über 40	—	über 40	—
4	140	30	20	19	—	14	—	—	—	—	—
5	130	40	20	29	—	18	—	—	—	—	—
6	120	50	20	34	—	23	—	—	—	—	—
7	110	60	20	36	—	26	—	—	—	—	—

Ein Blick auf die Kurven in den Fig. 5, 6 und 7 und speziell auf Tabelle 4 bei den abgelesenen Skalenteilen läßt wiederum sehr interessante und überraschende Schlüsse ziehen.

Zuerst ein Wort über die verschiedene Wirkung der Alkalikarbonate: Potasche und Soda. Im Hydrochinonentwickler ist das Kaliumkarbonat dem Natriumkarbonat in seiner Wirkung überlegen, bei einer Entwicklungsdauer von 5 Minuten. Dehnt man diese jedoch auf 10 Min. aus, so holt das Natriumkarbonat das Versäumte wieder nach, und zwar so, daß es dem Kaliumkarbonat nur noch unbedeutend nachsteht. Das Resultat ist insofern überraschend, als in der Literatur eine solche Angabe fehlt. Beim Brenzkatechin ist die Wirkung innerhalb gleicher Entwicklungszeit bei beiden sehr nahe gleich.

Nun zu den Figuren. In sämtlichen (Fig. 5, 6 und 7) sieht man den Einfluß der Entwicklungsdauer, beim Vergleich der Isochrone von 5 Minuten mit der von 10 Minuten. In der Tabelle 4 können die korrespondierenden Zahlen ohne weiteres abgelesen werden. Sie betragen beispielsweise für Hydrochinon-Kaliumkarbonat 6 Skalenteile und 35 Skalenteile bei 10 Minuten. Das heißt also: Das Quadrat der entwickelten Skalazahl ist proportional der Entwicklungszeit; oder, die entwickelte Skalazahl ist proportional der Wurzel aus der Zeit. Da die Skalazahl als Maß der Aktionsgeschwindigkeit diente, ist letztere ebenfalls proportional der Wurzel aus der Zeit.

3. Beschleunigende Wirkung der Alkalien.

Manche Entwicklersubstanzen entwickeln das Bild ohne jeglichen Zusatz eines Alkalis in kurzer Zeit. Diese bilden ein Hilfsmittel zum Studium der beschleunigenden Wirkung der Alkalien überhaupt. Als Beispiel sei das Paraamidophenolchlorhydrat angeführt. Tabelle 5 gibt die Anordnung des Versuchs nebst den dabei erhaltenen Resultaten, die in Fig. 8 veranschaulicht sind. Die Temperatur für alle diese Versuche betrug 17° C.

Tabelle 5.

	Die Entwickler enthielten			Abgelesene Skalenteile für Paramidophenolchlorhydrat		
	Wasser + Na_2SO_3 in cm^3	Konzentr. Entwickler in cm^3	Alkali in cm^3	ohne Alkali in 65 Min.	mit Na OH in 5 Min.	mit Na_2CO_3 in 5 Min.
1	165	5	20	16	21	21
2	160	10	20	22	25	30
3	150	20	20	27	30	?
4	140	30	20	31	30	40
5	130	40	20	33	34	—
6	120	50	20	34	34	—
7	110	60	20	34	—	—

Das Bild der drei Kurven in Fig. 8 zeigt die Unterschiede nicht so deutlich wie es bei den vorhergehenden Versuchen der Fall war. Immerhin zeigt es, welche beschleunigende Wirkung den Alkalien in den Entwicklern zukommt.

In einer dreizehnfach kürzeren Zeit wird im Bild, praktisch gesprochen, die gleiche Strichzahl hervortreten. Wollte man in Anwendung der Ergebnisse des vorhergehenden Versuches, wonach die Entwicklungsfähigkeit mit dem Quadrat der Zeit wächst, die Kurve auf eine Entwicklungszeit von 5 Minuten reduzieren, so würde sie mit der Abszisse beinahe zusammenfallen.

Nach diesen einleitenden Versuchen möchte ich zu den Hauptversuchen übergehen.

I. Definitive Versuche.

Das Verhalten der verschiedenen Entwickler in Verbindung mit den verschiedenen Alkalien, wie es sich aus meinen Versuchen ergibt, will ich nun in einer Reihe von Figuren folgen lassen.

Tabelle 6 zeigt die Zusammensetzung der einzelnen Entwickler; sie ist allgemein maßgebend. Die eingeschalteten Abbildungen mögen dem Leser ein Bild geben einer Versuchsserie. Ich habe auf den einzelnen Streifen die Punkte markiert, wo der letzte Skalenteil liegt. Diese letzten sind allerdings auf den Abbildungen nicht mehr sichtbar, da sie beim Kopieren verschwunden sind. (Siehe Abbildung 2, 3 und 4, S. 19 u. 22.)

Tabelle 6.

	Wasser + Na_2SO_3 Lösung a[1]) cm^3	Konzentr. Entwickler cm^3	Wasser + Na_2SO_3 Lösung b[1]) cm^3	Konzentr. Alkali in cm^3
1	110	5	55	20
2	110	10	50	20
3	110	20	40	20
4	110	30	30	20
5	110	40	20	20
6	110	50	10	20
7	110	60	0	20

[1]) Siehe Kapitel g.

Die Figuren 9 bis 19 veranschaulichen die Resultate, die in Tabelle 7 (siehe Seite 20 u. 21) zusammengestellt sind. Der Vollständigkeit halber habe ich in dieselbe auch die Resultate von Oxyhydrochinon mit Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie diejenigen von Orthophenylendiamin mit Kalium- und Natriumkarbonat aufgenommen, trotzdem diese Versuche vollkommen negativ ausfielen. Ich werde im folgenden noch einmal darauf zurückkommen.

Abbildung 2. (Vergleiche Fig. 11.)
Kopierte Plattenstreifen,
erhalten mit Paraphenylendiamin und $Na_2 CO_3$

Abbildung 3. (Vergleiche Fig. 12)
Kopierte Plattenstreifen,
erhalten mit Paraphenylendiamin und K OH.

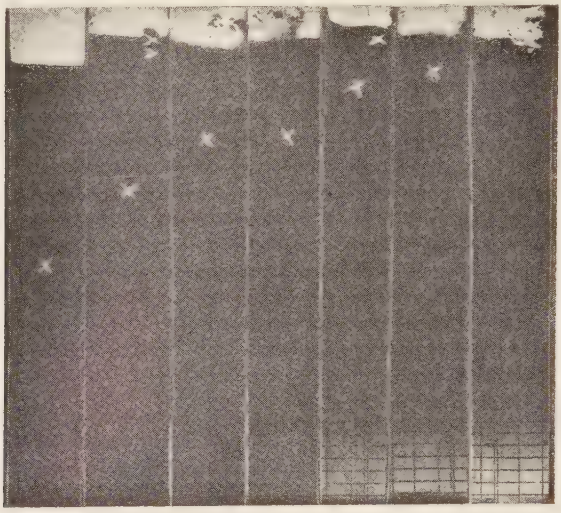
			Hydrochinon		Brenzkatechin		Paraphenylendiamin				Paramidophenolchlorhydrat			
$^8/_{100}$ Mol. in gr			8,8		8,8		8,64				11,64			
Entwicklungszeit in Minuten			5		5		5		5		5		5	
Temp. ° C.			19		19		17		18		17		17	
Alkali			K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3	KOH	NaOH	K_2CO_3	Na_2CO_3	KOH	NaOH
1[1])	1[2])	Abgelesene Skalenteile	0	0	0	0	0	0	25	28	20	21	20	20
2	2		0	0	18	15	7	10	37	32	28	30	24	25
3	4		6	5	über 40	über 40	18	21	über 40	33	35	über 40	27	30
4	6		19	14	—	—	24	28	—	33	—	—	32	30
5	8		29	18	—	—	26	31	—	35	—	—	32	34
6	10		34	23	—	—	30	35	—	38	—	—	33	35
7	12		36	26	—	—	29	36	—	—	—	—	34	—

[1]) Nummer des einzelnen Versuches.
[2]) Die Zahlen bedeuten das Vielfache der Entwicklerkonzentration 1.

Tabelle 7.

Orthophenylen-diamin				Oxyhydrochinon				Pyrogallol		Diamidophenol-chlorhydrat			
8,64				10,1				10,08		15,7			
17		12		5		5		5		3,5		3,5	
17		17		17		17		19		17		17	
K_2CO_3	Na_2CO_3	K OH	Na OH	K_2CO_3	Na_2CO_3	K OH	Na OH	K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3	K OH	Na OH
0	0	8	0	—	—	—	—	16	13	11	12	11	11
0	0	16	14	6	9	—	—	27	29	16	12	12	14
0	0	23	17	10	11	—	—	36	36	22	15	14	15
0	0	25	19	12	15	—	—	—	—	22	16	14	16
0	0	—	—	13	14	—	—	—	—	23	17	—	—
0	0	—	—	14	15	—	—	—	—	—	17	—	—
0	0	—	—	14	17	—	—	—	—	—	—	—	—

Abbildung 4. (Vergleiche Fig. 14.)
Kopierte Plattenstreifen von Paramidophenol und Na OH.



m. Folgerungen.

1. Folgerungen bezüglich der Konstitution.

Aus meinen Versuchen geht hervor, daß Folgerungen über die Entwicklungsfähigkeit bezüglich der chemischen Konstitution nicht ohne weiteres gezogen werden können. Wollte man dies trotzdem tun, so sollten sämtliche Entwickler ohne Zusatz von Alkalien untersucht werden. Aus den Fig. 9—19 ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese eine nach der Natur der Entwicklersubstanz verschiedene Wirkung auslösen. Es müssen also in diese Betrachtungen

2. Folgerungen bezüglich der Wirkung von Alkalihydroxyd und Karbonat

einbezogen werden. Auf diese Weise lassen sich Grundsätze allgemeiner Natur aufstellen; sie sind jedoch vielfachen Ausnahmen unterworfen, sobald es sich darum handelt, eine strenge Klassifikation durchzuführen. Bevor ich dies jedoch ausführe, möchte ich noch eine Bemerkung einschalten. Jedem ausführlichen Lehrbuch der Photographie kann entnommen werden, daß die Alkalihydroxyde energischer wirken als deren Karbonate, daß ferner die Kaliumverbindungen den Natriumverbindungen überlegen sind. Die

energischere Wirkung der Hydroxyde den Karbonaten gegenüber verdanken die ersteren wohl ihrer größeren Zahl an OH', während eine Wirkung der Karbonate nur auf ihrer Hydrolyse beruht. Daß obige Gesetze aber nicht allgemein anwendbar sind, ergibt sich aus meinen Versuchen ohne weiteres.

An Hand der Tabelle 7 will ich nun eine Klassifikation durchführen. Unter Berücksichtigung der dritten Horizontalreihe in Tabelle 7 ergibt sich folgende Reihenfolge der Entwickler mit Natriumkarbonat.

1. Paramidophenol mit über 40 Skalenteilen,
2. Brenzkatechin „ „ 40 „
3. Pyrogallol mit 36 „
4. Paraphenylendiamin „ 21 „
5. Oxyhydrochinon „ 11 „
6. Hydrochinon „ 5 „
7. Orthophenylediamin „ 0 „ .

Auf gleiche Weise ergibt sich die Reihenfolge der Entwickler mit Kaliumkarbonat:

1. Brenzkatechin mit über 40 Skalenteilen,
2. Pyrogallol mit 36 „
3. Paramidophenol „ 35 „
4. Paraphenylendiamin „ 18 „
5. Oxyhydrochinon „ 10 „
6. Hydrochinon „ 6 „
7. Orthophenylendiamin „ 0 „ .

Diese beiden Aufstellungen gelten für äquivalente Konzentration der Entwicklersubstanz und für gleiche Entwicklungszeit.

Diese Klassifikation birgt überraschende Resultate in sich. Sie zeigt, daß, wenn eine solche durchgeführt werden muß, eine genaue Angabe des Alkalis, für welche sie vorgenommen wurde, erforderlich ist. Nicht einmal diese Angabe ist maßgebend, auch die Konzentration der Entwicklersubstanz spielt dabei eine Rolle. Führen wir die Klassifikation für Natriumkarbonat durch mit Hilfe der zweiten Horizontalreihe in Tabelle 7, erhalten wir nachstehende Reihenfolge.

1. Paramidophenol mit 30 Skalenteilen,
2. Pyrogallol „ 29 „
3. Brenzkatechin „ 15 „
4. Paraphenylendiamin „ 10 „
5. Oxyhydrochinon „ 9 „
6. Hydrochinon „ 0 „ .

Wesentlich für die angeführte Behauptung ist nur die Stellung des Brenzkatechins und des Pyrogallols. In vorhergehender Zusammenstellung, welche für eine höhere Konzentration galt, nahm das Brenzkatechin die zweite Stelle ein; es war dem Pyrogallol um

etwas mehr als 4 Skalenteile voraus, während es bei geringerer Konzentration dem Pyrogallol um 14 Skalenteile nachsteht.

Dieselben Beobachtungen lassen sich verfolgen bei einer Klassifikation ohne Rücksicht auf das verwendete Alkali. Die Reihenfolge nach der zweiten Horizontalreihe ist folgende:

1.	Paraphenylendiamin	K OH	mit	37	Skalenteilen,
2.	Paraphenylendiamin	Na_2 OH	„	32	„
3.	Paramidophenol	Na_2 CO_3	„	30	„
4.	Pyrogallol	Na_2 CO_3	„	29	„
5.	Paramidophenol	K_2 CO_3	„	28	„
6.	Pyrogallol	K_2 CO_3	„	27	„
7.	Paramidophenol	Na OH	„	25	„
8.	Paramidophenol	K OH	„	24	„
9.	Brenzkatechin	K_2 CO_3	„	18	„
10.	Brenzkatechin	Na_2 CO_3	„	15	„ usw.,

während unter Berücksichtigung der dritten Horizontalreihe folgende Reihenfolge resultiert:

1.	Paraphenylendiamin	K OH	mit über	40	Skalenteilen,
2.	Paramidophenol	Na_2 CO_3	„ „	40	„
3.	Brenzkatechin	K_2 CO_3	„ „	40	„
4.	Brenzkatechin	Na_2 CO_3	„ „	40	„
5.	Pyrogallol	Na_2 CO_3	„	36	„
6.	Pyrogallol	K_2 CO_3	„	36	„
7.	Paramidophenol	K_2 CO_3	„	35	„
8.	Paraphenylendiamin	Na OH	„	33	„
9.	Paramidophenol	Na OH	„	30	„
10.	Paramidophenol	K OH	„	27	„ usw.

Bei meinen Versuchen über das Orthophenylendiamin mit den Karbonaten und dem Oxyhydrochinon mit Alkalihydroxyden konnte ich, wie schon bemerkt (siehe auch Tabelle 7), keine Resultate verzeichnen. Beim Orthophenylendiamin war nach einer Entwicklungszeit von 17 Minuten keine Spur eines Bildes zu entdecken. Dessen Entwicklungsfähigkeit ist also Null, ebenso die Reduktionsfähigkeit. Beim Oxyhydrochinon liegen die Verhältnisse etwas anders. Die Reduktion des Bromsilbers ist hier so weit fortgeschritten, daß ein Bild nirgends mehr zu erkennen ist, d. h. die Reduktionsfähigkeit dieses Entwicklers ist sozusagen unendlich groß, während die Entwicklungsfähigkeit Null ist. Dies wären die beiden extremsten Fälle, während alle die übrigen Versuche sich zwischen diesen beiden einreihen ließen. Manche Entwicklersubstanzen sind in ihrer Wirkung dem Oxyhydrochinon mit Aetzalkalien ähnlich, das heißt, sie neigen stark zum Schleiern und entwickeln sehr rasch; andere hinwiederum reihen sich dem Orthophenylendiamin mit Karbonaten an; sie arbeiten langsam und entwickeln das Bild fast schleierlos.

Die Entwickler mit Hydroxylgruppen bilden mit den Aetzalkalien in ihren Lösungen Phenolate, welche bekanntlich kräftiger wirken als die mit freien Hydroxylgruppen[1]). Da beim Oxyhydrochinon mit Aetzalkalien alle drei H-Atome der Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt werden, muß der Entwickler sehr kräftig wirken, in diesem Falle so stark, daß auch das unbelichtete Bromsilber gleich wie das belichtete reduziert wird. Beim Orthophenylendiamin liegen die Verhältnisse insofern anders, als die beiden Amidogruppen mit Alkalien keine Salze bilden können. Ihre Wirkung wird durch Aetzalkalien nicht gesteigert, sondern sie beruht hier lediglich auf der beschleunigenderen Wirkung der Aetzalkalien im Vergleich zu den Karbonaten.

Das Verhalten des Ortho- und Paraphenylendiamins, im Gegensatz zu den beiden Dioxybenzolen, ist interessant und verdient besonders hervorgehoben zu werden. Unter b. habe ich einleitend erwähnt, daß das Entwicklungsvermögen in der Parareihe am kräftigsten ausgebildet sei. Merkwürdigerweise stimmt dies nicht für die beiden bekanntesten Entwickler, das Hydrochinon und das Brenzkatechin. Die beiden Phenylendiamine ordnen sich den unter b. erwähnten Behauptungen unter. Es bildet dies ein Beweis mehr zu meiner Behauptung, daß Folgerungen bezüglich der Konstitution nicht allgemein gezogen werden können.

n. Folgerungen für die photographische Praxis.

Die vorliegenden Versuche haben auch für die photographische Praxis eine gewisse Bedeutung, was ich nicht versäumen will, kurz anzudeuten.

Die Kurven der Fig. 9—19 zeigen ausnahmslos bei zunehmender Konzentration der Entwicklersubstanz ein mehr oder weniger rasches Ansteigen der Aktionsgeschwindigkeit, das sich aber bald verliert, indem die Kurve immer mehr in eine zur Abszisse parallele Lage kommt. Bei dem Punkt, bei dem ein weiteres Ansteigen nicht mehr zu erkennen ist, liegt das Konzentrationsminimum, für welches ein Entwickler das Bild ohne Einbuße des kleinsten Details entwickelt.

In Fig. 20 habe ich einige charakteristische Kurven zusammengestellt. Da alle im gleichen Maßstab konstruiert sind, so gibt das Lot vom Schnittpunkt zweier Kurven auf die Abszisse die äquivalente Konzentration an, bei welcher zwei Entwickler bei gleicher Alkalikonzentration die gleiche Wirkung, d. h. gleich viele Details auf einer Platte entwickeln. Die Normale auf die Ordinate zeigt die Skalenteile an, die dabei erhalten werden. Die mit beiden Entwicklern erhaltene Gradation wird allerdings die für jede Substanz charakteristische sein.

[1]) Vergleiche Seite 19.

Beispielsweise können ersetzt werden: Paraphenylendiamin durch Hydrochinon und zwar in folgender Zusammensetzung:

je 38 cm^3 konzentr. Entwickler $^8/_{100}$ Mol. mit
„ 132 cm^3 Wasser + Na_2SO_3 und
„ 20 cm^3 K_2CO_3 4fach normal.

Die Entwicklungszeit beträgt 5 Minuten. Die Temperatur für den Hydrochinonentwickler sollte 19° C. betragen, während diejenige für das Paraphenylendiamin nur 18° C. betragen sollte. Der geringe Unterschied wird jedoch kaum von Bedeutung sein. Die Skalaablesung in beiden Entwicklern wird die Zahl 27 ergeben.

Auf gleiche Weise können auch andere Entwickler hergestellt werden, wobei jedoch immer Rücksicht zu nehmen ist auf das verwendete Alkali, sowie auf die Entwicklungsdauer, die, unter sonst gleichen Bedingungen, für das Diamidophenol nur 3.5 Min. beträgt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurden die relativen Aktionsgeschwindigkeiten photographischer Entwickler mit einer neuen für diesen Zweck ausgearbeiteten Methode bestimmt.
2. Die Methode bestand darin, daß eine Glasskala (Raster) bei stets gleicher Belichtungsstärke durch ein lichtabsorbierendes Flüssigkeitsprisma hindurch photographiert wurde.
3. Die senkrecht zur Keilkante des Prismas in Streifen zerschnittenen, unter sich also identischen Plattenteile wurden serienweise und gleichzeitig in Entwicklern von genau abgestufter Konzentration der Entwicklungssubstanz entwickelt.
4. Als Maß für die relative Aktionsgeschwindigkeit diente die Zahl der nach gleicher Zeit auf der Platte durch den Entwickler sichtbar gemachten Skalenteile.
5. Im Lauf der Versuche wurden vergleichende Messungen ausgeführt:
   a) Mit verschiedenen Entwicklern bei gleicher äquivalenter Konzentration der Entwicklersubstanz, aber abgestufter Konzentration des Alkalis.
   b) Mit verschiedenen Entwicklern abgestufter Konzentration der Entwicklersubstanz und äquivalenter Konzentration des Alkalis, und zwar für verschiedene Entwicklungsdauer.
   c) Mit einem Entwickler bei abgestufter Konzentration, mit und ohne Alkali, zum Nachweis der Größe der beschleunigenden Wirkung des Alkalis.

d) Vergleichende Versuche mit K_2CO_3, Na_2CO_3, Na OH und K OH.

6. Zur Untersuchung kamen folgende acht Entwickler, jeweils in Verbindung mit den Alkalien bezw. deren Karbonaten:

	K_2CO_3	Na_2CO_3	K OH	Na OH
I. Hydrochinon	+	+	—	—
II. Brenzkatechin	+	+	—	—
III. p. Phenylendiamin	+	+	+	+
IV. o-Phenylendiamin	+	+	+	+
V. Paramidophenol	+	+	+	+
VI. Oxyhydrochinon	+	+	+	+
VII. Pyrogallol	+	+	—	—
VIII. Diamidophenol	+	+	+	+

7. Graphische Darstellungen von 5. a, in Fig. 3 und 4, von 5. b, in den Fig. 5, 6 und 7, von 5. c, in Fig. 8 und von 6. in den Fig. 9—19.
8. Die Wirkung des Alkalis im photographischen Entwickler ist proportional der Konzentration und einem für den betreffenden Entwickler charakteristischen Faktor, wie der geradlinige Verlauf der Kurve in Fig. 3 beweist.
9. Da die entwickelte Skalazahl als Maß der Aktionsgeschwindigkeit dient, ist auch letztere innerhalb des untersuchten Meßbereichs proportional der Wurzel aus der Zeit.
10. Folgerungen bezüglich Entwicklungsvermögen und Konstitution können nur gezogen werden unter Berücksichtigung äquimolekularer Konzentration bei Verwendung ein und desselben Alkalis.
11. Die Aktionsgeschwindigkeit ändert sich unter denselben Verhältnissen für verschiedene Entwickler verschieden, bei zunehmender Konzentration der Entwicklersubstanz, d. h. die Reihenfolge bezüglich der Wirkung stellt sich zum Teil um.
12. Die Kaliumverbindungen des verwendeten Alkalis können nicht als den Natriumverbindungen überlegen bezeichnet werden, denn es wirken in Verbindung mit den verschiedenen Entwicklersubstanzen bald die einen, bald die andern stärker.
13. Es gibt Entwicklersubstanzen, die sich in äquimolekularer Menge im Entwickler durch andere gleichwertig ersetzen lassen.
14. An Hand der Isochronen läßt sich die Mindestkonzentration einer Entwicklersubstanz bestimmen, für welche ein Entwickler ohne Einbuße des kleinsten Details das photographische Bild entwickelt.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Max Emil Anderwert, wurde am 13. Dezember 1891 als Sohn des Hermann, Direktor einer Bandfabrik, und der Mathilde geb. Heinzelmann, von und in Basel, geboren. Ich besuchte nacheinander die Primar-, die Untere und Obere Realschule in Basel und absolvierte im September 1910 die Maturität. Im gleichen Jahre ließ ich mich an der Universität immatrikulieren. Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, A. Hagenbach, C. Schmidt, und bearbeitete hierauf meine Dissertation an der Physik. Chem. Anstalt bei Herrn Prof. A. L. Bernoulli, dem ich für die Anregung zu vorliegender Arbeit zu großem Dank verpflichtet bin.

Fig. 1.

Fig. 2.

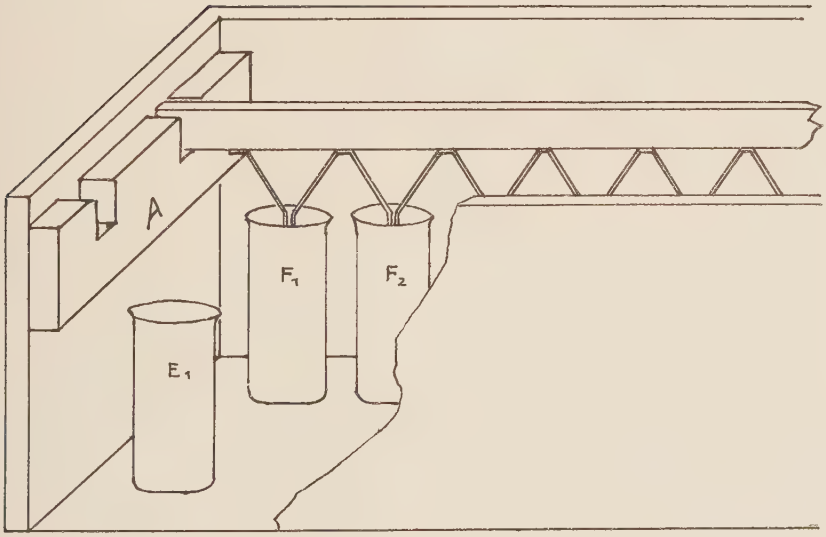
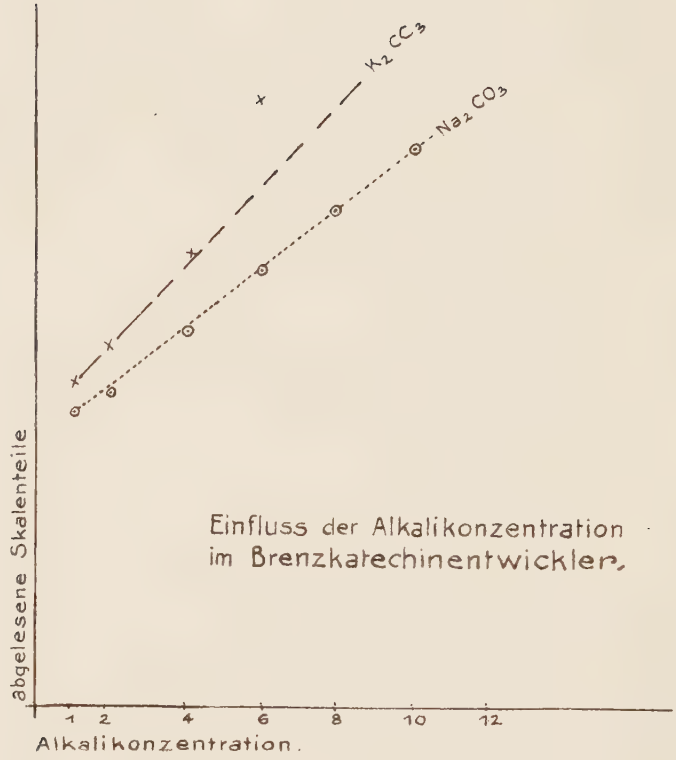
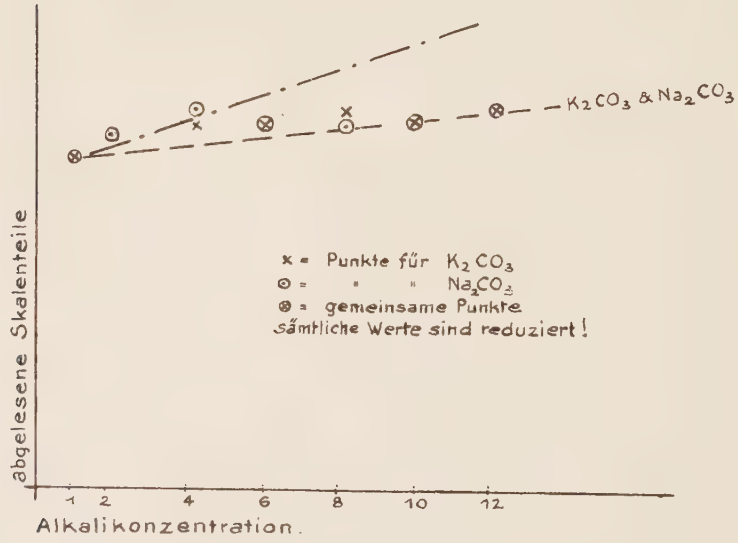


Fig. 3.



Einfluss der Alkalikonzentration im Brenzkatechinentwickler.

Fig. 4.



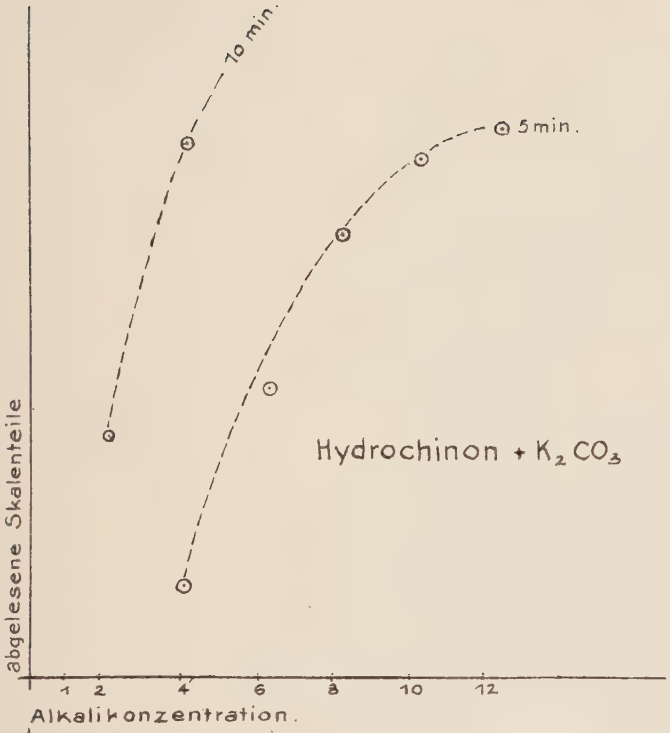

10 min.
5 min.
Hydrochinon + K_2CO_3
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 5.

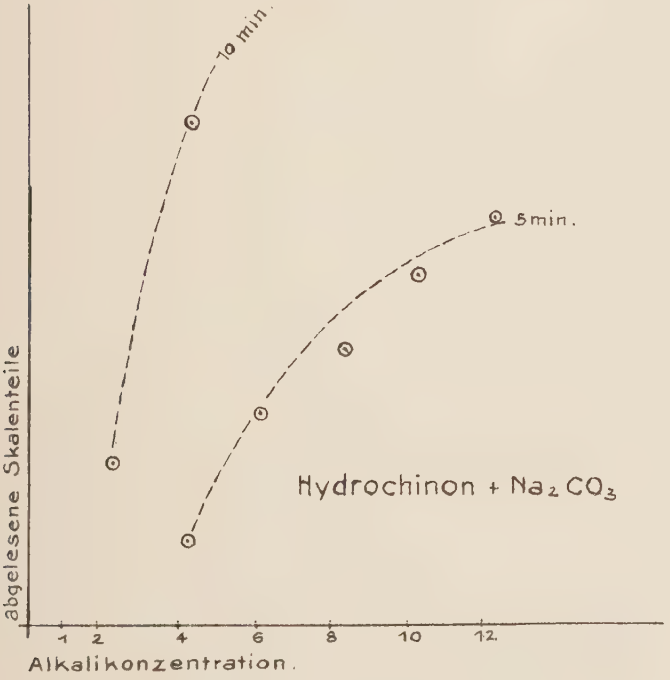

10 min.
5 min.
Hydrochinon + Na_2CO_3
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 6.

Fig. 7.

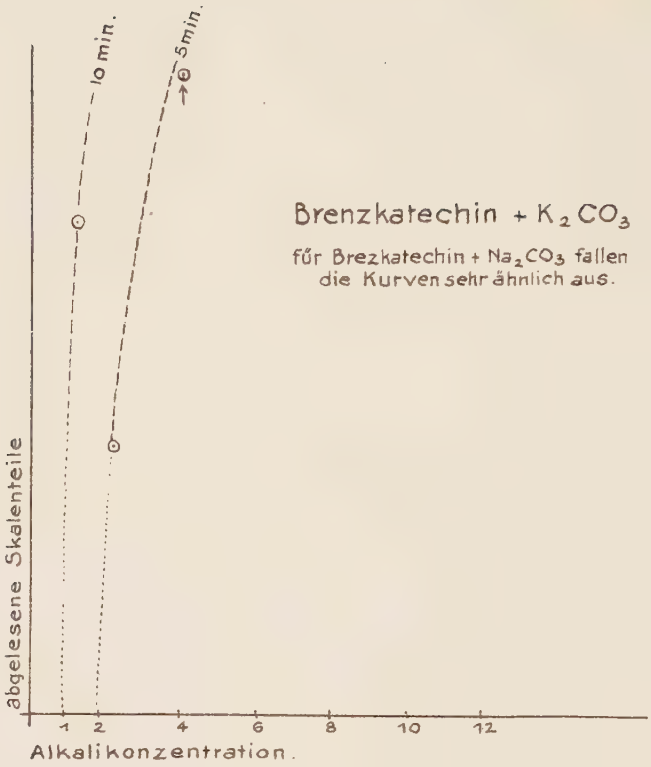
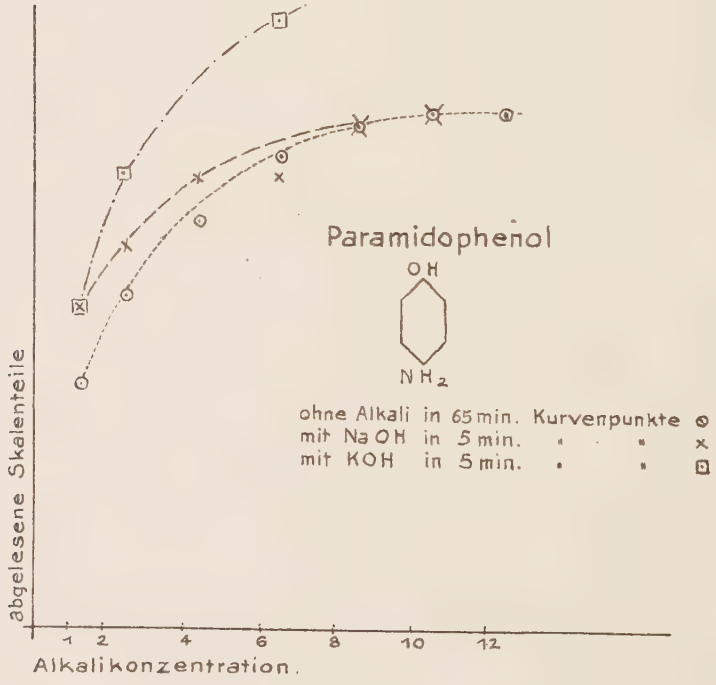

10 min.
5 min.
Brenzkatechin + K_2CO_3
für Brezkatechin + Na_2CO_3 fallen die Kurven sehr ähnlich aus.
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 8


Paramidophenol
OH
NH_2
ohne Alkali in 65 min. Kurvenpunkte ⊙
mit NaOH in 5 min. " " ×
mit KOH in 5 min. " " ⊡
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

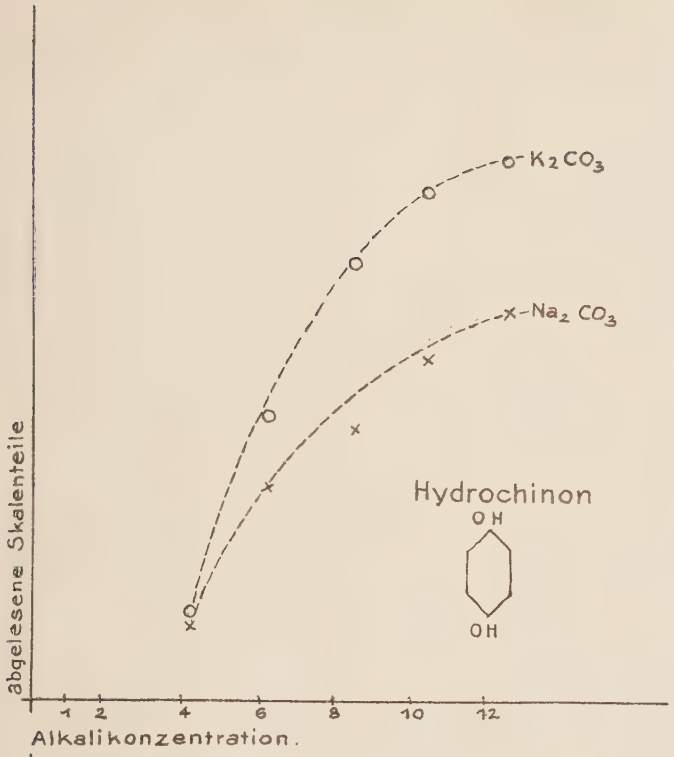

o-K2CO3
x-Na2CO3
Hydrochinon
OH
OH
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 9.

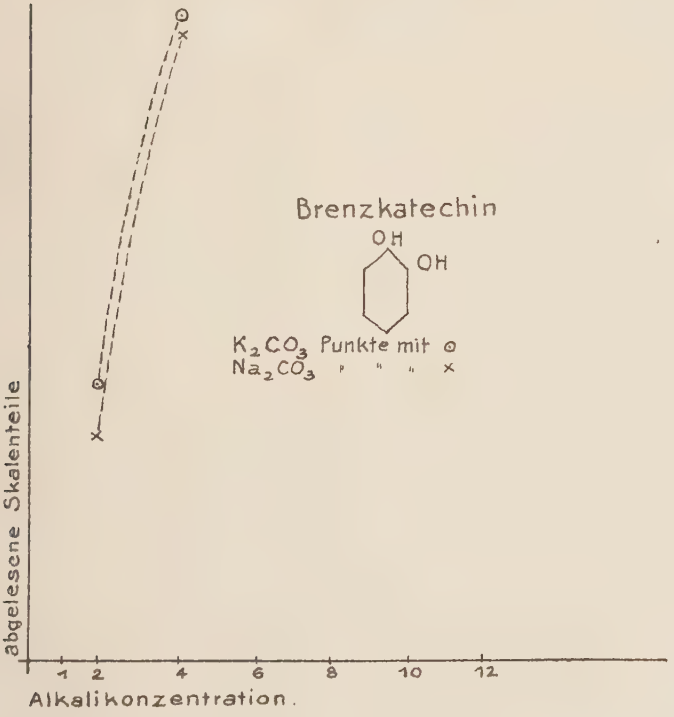

Brenzkatechin
OH
OH
K2CO3 Punkte mit o
Na2CO3 " " " x
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 10.

Fig. 11.

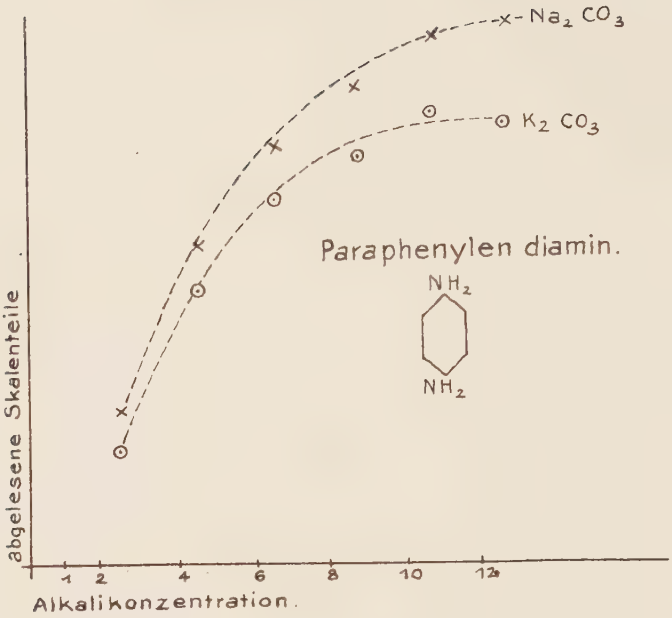
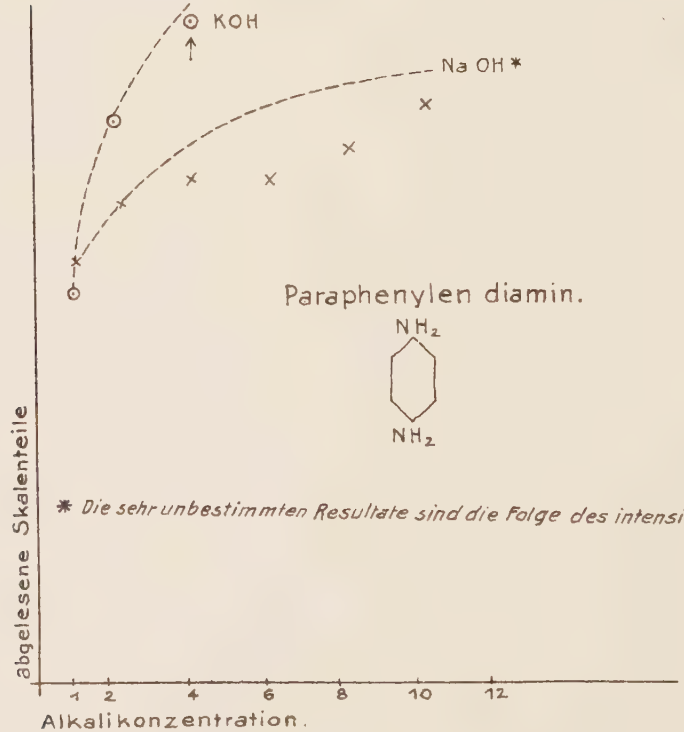


Fig. 12.



* *Die sehr unbestimmten Resultate sind die Folge des intensiven Schleiers.*

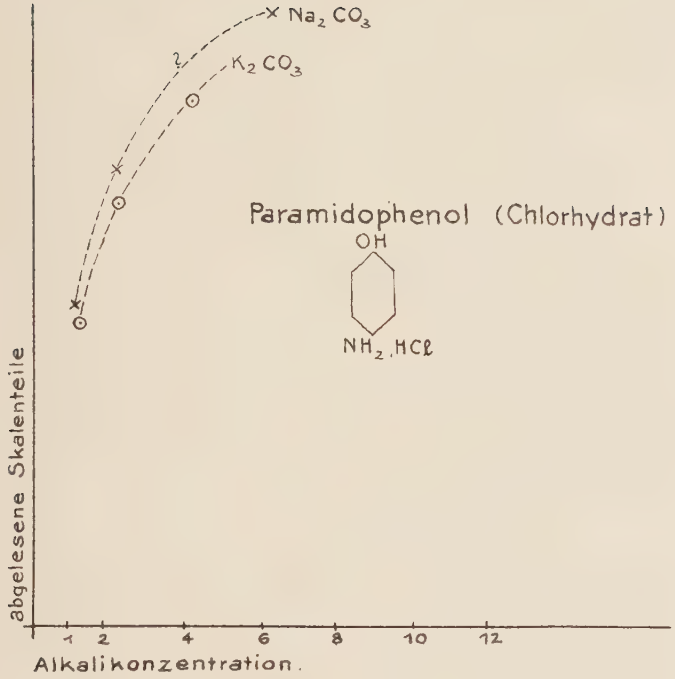

Na2 CO3
K2 CO3
Paramidophenol (Chlorhydrat)
OH
NH2.HCl
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 13.

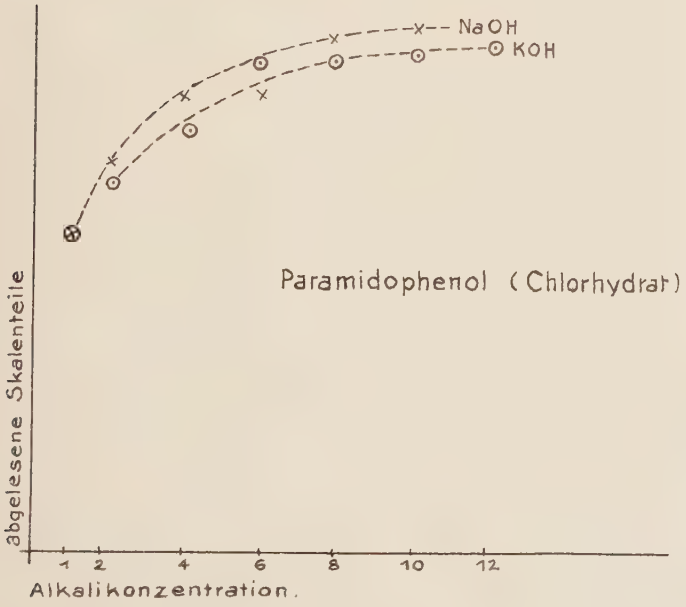

NaOH
KOH
Paramidophenol (Chlorhydrat)
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 14.

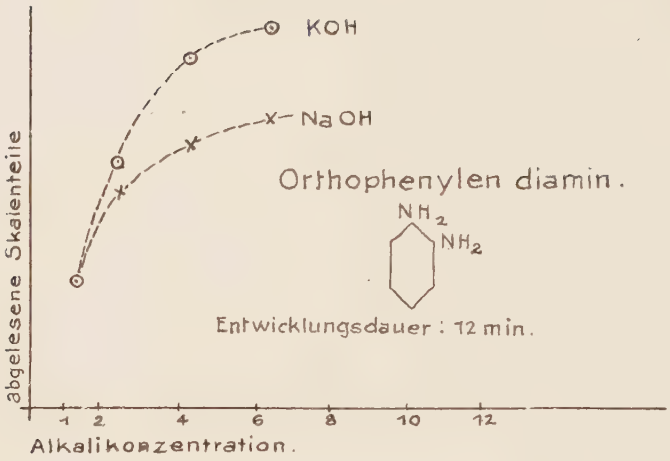

KOH
NaOH
Orthophenylen diamin.
NH2
NH2
Entwicklungsdauer : 12 min.
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 15

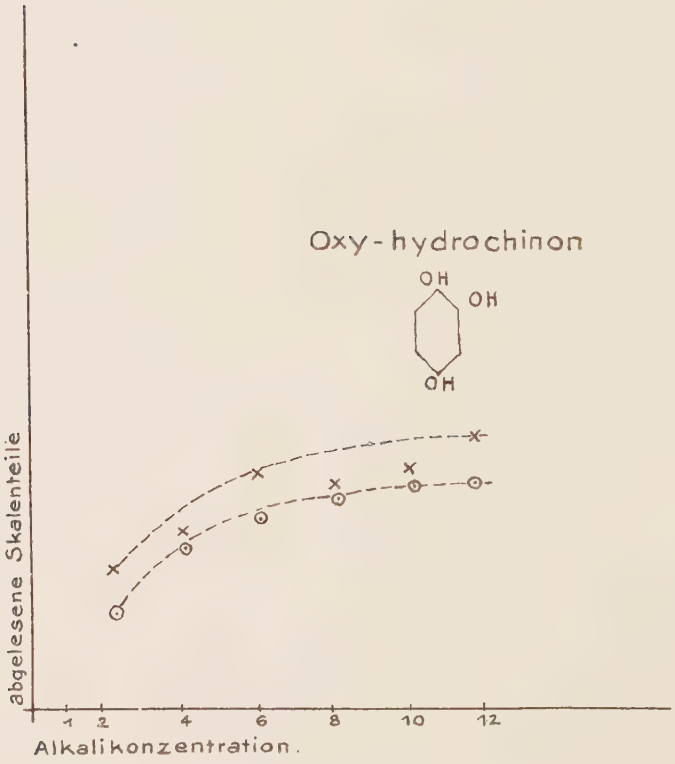

Oxy-hydrochinon
OH
OH
OH
abgelesene Skalenteile
1 2 4 6 8 10 12
Alkalikonzentration.

Fig. 16

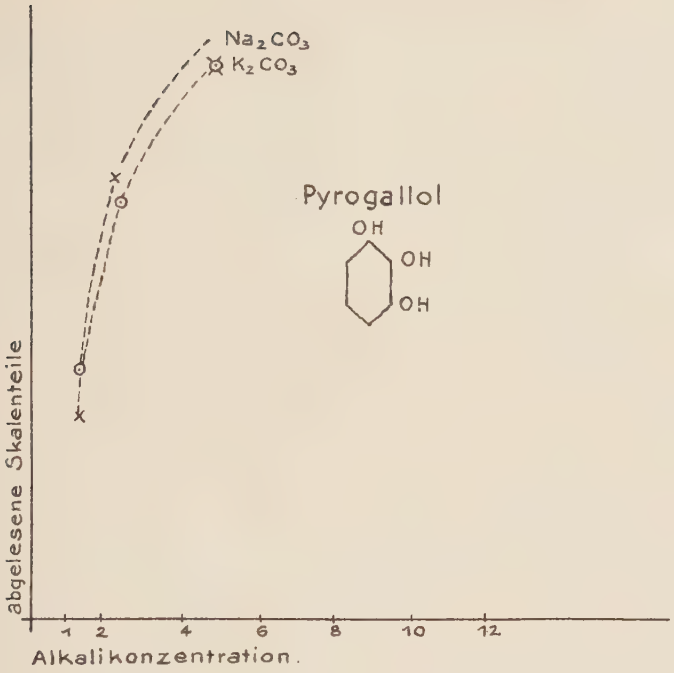

Na_2CO_3
K_2CO_3
Pyrogallol
OH
OH
OH
abgelesene Skalenteile
1
2
4
6
8
10
12
Alkalikonzentration.

Fig. 17.

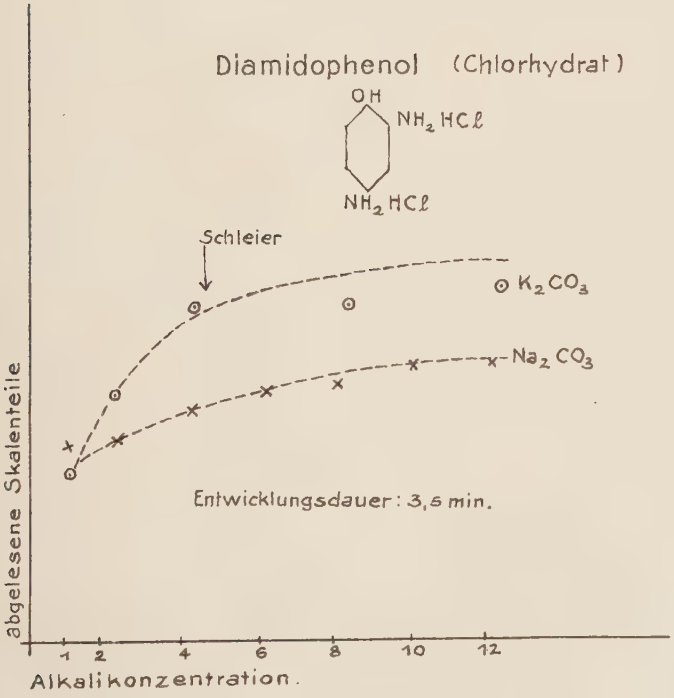

Diamidophenol (Chlorhydrat)
OH
NH_2HCl
NH_2HCl
Schleier
K_2CO_3
Na_2CO_3
Entwicklungsdauer: 3,5 min.
abgelesene Skalenteile
1
2
4
6
8
10
12
Alkalikonzentration.

Fig. 18.

Diamidophenol (Chlorhydrat) Fig.19.

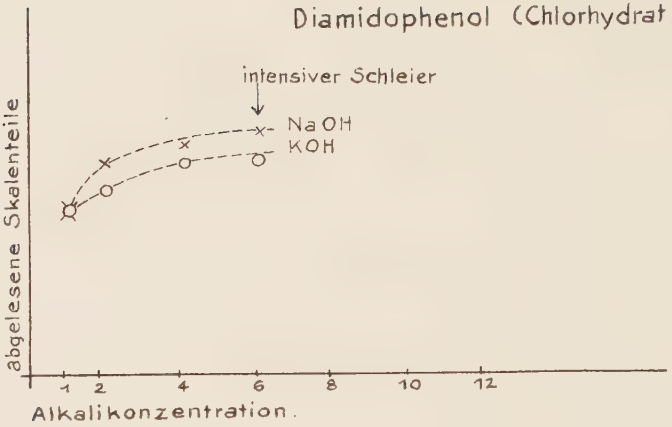
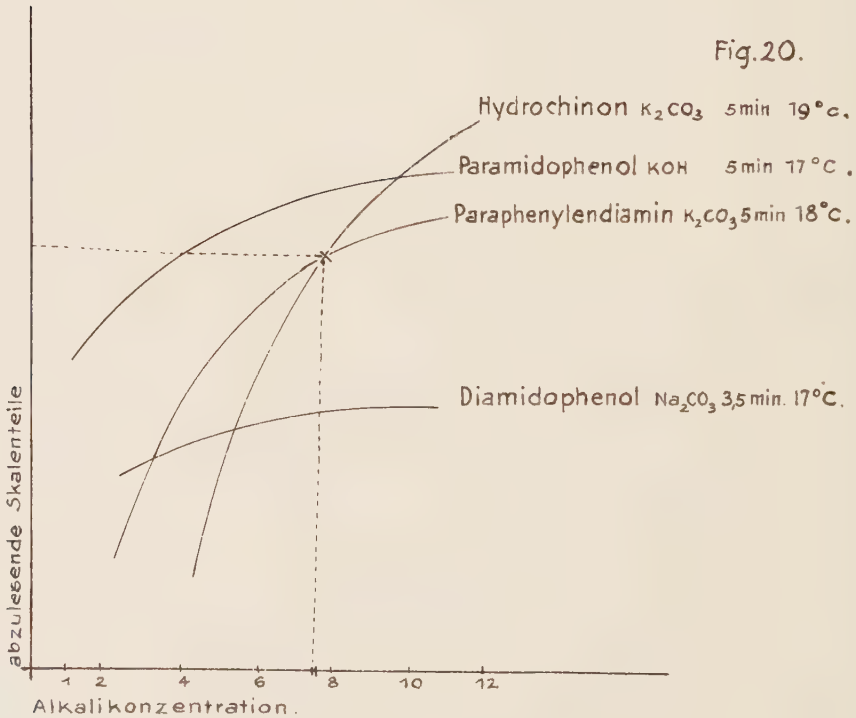



Fig.20.